

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

End of Result Set

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L7: Entry 3 of 3

File: DWPI

May 7, 1983

DERWENT-ACC-NO: 1984-067234

DERWENT-WEEK: 198411

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Rapid, simplified manufacture of poly-amino ester(s) - by reacting aliphatic di:amine(s) with di:acrylic ester(s) in cold aqueous solution

INVENTOR: KABANOV, V A; KARGINA, O V ; KISELEV, V Y A

PATENT-ASSIGNEE: TOPCHIEV PETROCHEM SYNTH (TOPE)

PRIORITY-DATA: 1981SU-3354486 (November 13, 1981), 1981SU-3354485 (November 13, 1981)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> SU 1016317 A	May 7, 1983		005	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
SU 1016317A	November 13, 1981	1981SU-3354485	

INT-CL (IPC): C08G 73/00

ABSTRACTED-PUB-NO: SU 1016317A

BASIC-ABSTRACT:

Polyamino esters, for use in medicine studies and chemical ind., are made by reacting aliphatic diamines with diacrylic diesters. The process is simplified and accelerated by conducting the reaction in aq. soln. at minus 20 to minus 5 deg. C with constant stirring.

Typically, 50ml 1M piperazine soln. in water are cooled to minus 20 deg. C and 12.9g triethyleneglycol diacrylate are added with constant stirring. After 5-7 min. the liquid changes to a thick paste. To a portion of the paste dil HCl is added to pH 3-4 and the acidified product is mixed with acetone. The deposited polymer is washed with acetone and dried in vacuo at 20 deg. C. The second portion of paste is dried lyophilically. This non-saline form of polyamino ester has a viscosity of 0.4 dl/g at 30 deg. C in chloroform. The procedure is simplified over present methods by using water in place of ethanol. Inert gas is not required, solvents and precipitating agents need not be dried. Bul.17/7.5.83.

ABSTRACTED-PUB-NO: SU 1016317A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: A14 B04

CPI-CODES: A05-J; A12-V; A12-W11; B04-C03B; B04-C03D;

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

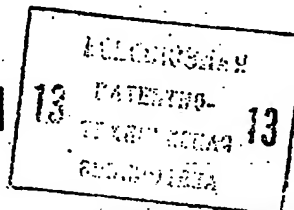
" SU (U) 1016317 A

3 (SD) C. 08 G 73/00

May 7, 1983

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



Изобретение: Кабанов, В.А.; Каргина, О.В.; Киселев, В.Я.

(21) 3354485/23-05

(25) 3354486/23-05

(22) 13.11.81

(46) 07.05.83. Бюл. № 17

(72) В.А. Кабанов, О.В. Каргина,

В.Я. Киселев и Л.А. Мишустина

(71) Институт нефтехимического синте-

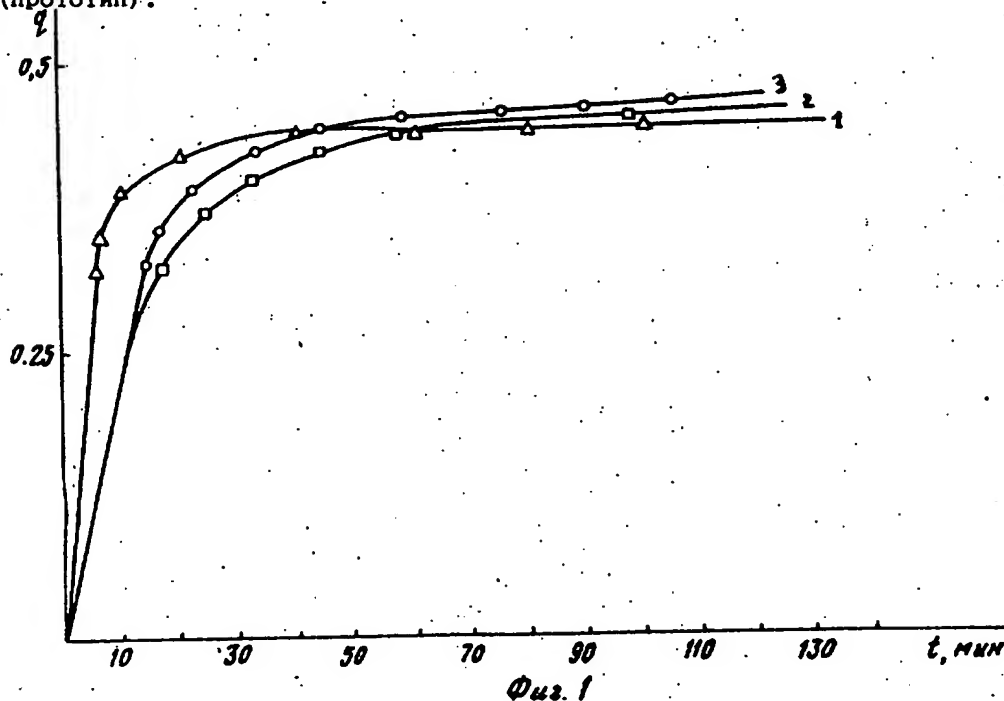
за им. А.В.Топчиева

(53) 678.675(088.8)

(56) 1. Damisso F. и др. Synthesis of tetraalkyl amine polymers. - "Polymer", т. 11, № 2, с. 96, 1970.

2. Damisso F. и др. Nuovi alti polimeri da poliaddizione di piperazina o 2-metilpiperazina a diesteri acrilici o divinilsolfane. - "Chimica e Industria", т. 9, № 5, с. 453, 1967 (прототип).

(54) (57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАМИНО-ЭФИРОВ взаимодействием алифатических диаминов и диакриловых диэфиров, отличающийся тем, что, с целью упрощения и ускорения процесса, взаимодействие осуществляют в водной среде при $(-20) - (-5)^{\circ}\text{C}$ при постоянном перемешивании.



09 SU (U) 1016317 A

Изобретение относится к области синтеза высокомолекулярных соединений, а именно полиаминоэфиров, которые могут найти применение в медицинских исследованиях и в химической промышленности.

Известны способы получения полиаминоэфиров взаимодействием алифатических (дивторичных) диаминов и диакриловых диэфиров в условиях, характерных только для каждой пары сомономеров. Реакция проводится в растворе, в качестве растворителя используется этиловый спирт. Температурный режим полиреакции зависит от таких свойств исходных компонентов, как основность диаминов, активность двойных связей, стерические факторы, и, как правило, лежит в интервале от комнатной температуры до кипения раствора (110°C и выше). Теми же факторами, что и температурный режим, определяется и время реакции: достаточная степень конверсии достигается в интервале от нескольких часов до суток. Следует отметить, что идентифицируемые полипродукты были получены только с использованием дивторичных диаминов [1].

Недостатками этих способов является необходимость тщательной очистки растворителя, проведение реакции в атмосфере инертного газа, достаточно большое время реакции.

Наиболее близким к предложенному по технической сущности и достигаемому результату является способ получения полиаминоэфиров взаимодействием алифатических диаминов и диакриловых диэфиров.

Раствор диакрилата этиленгликоля, в безводном этаноле освобождают от растворенного воздуха путем многократного продувания раствора азотом с последующим вакуумированием. Затем в токе азота в реакционную среду добавляют строго эквивалентное по отношению к диэфиру количество пиперазина. Смесь в течение четырех часов выдерживают при комнатной температуре в атмосфере азота, затем выливают в избыток безводного эфира, фильтруют осадок и высушивают его при 50°C и 0,5 мм рт.ст. [2].

Недостатками известного способа являются необходимость использования инертного газа, сухих растворителей, осадителя, большая продолжительность реакции. Способ не дает возможности получить полимер на основе первичных алифатических диаминов.

Целью изобретения является упрощение и ускорение процесса.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения полиаминоэфиров взаимодействием алифатических диаминов и диакриловых диэфиров, взаимодействие осуществляют

в водной среде при (-20) - (-5)°C при постоянном перемешивании.

Способ осуществляют следующим образом.

В колбу или в стакан с мешалкой заливают раствор амина в воде, охлаждают в бане с температурой (-20) - (-5)°C, затем при постоянном перемешивании добавляют точно эквивалентное количество диэфира. Перемешивание продолжают в течение 15-30 мин. Образовавшийся полимер выделяют двумя способами: реакционную массу подкисляют добавлением соляной кислоты до pH 3-4 и выливают в ацетон, выпавший осадок промывают ацетоном, и фильтруют или ацетон декантируют; полимер сушат под вакуумом; из реакционной массы воду удаляют лиофильной сушкой.

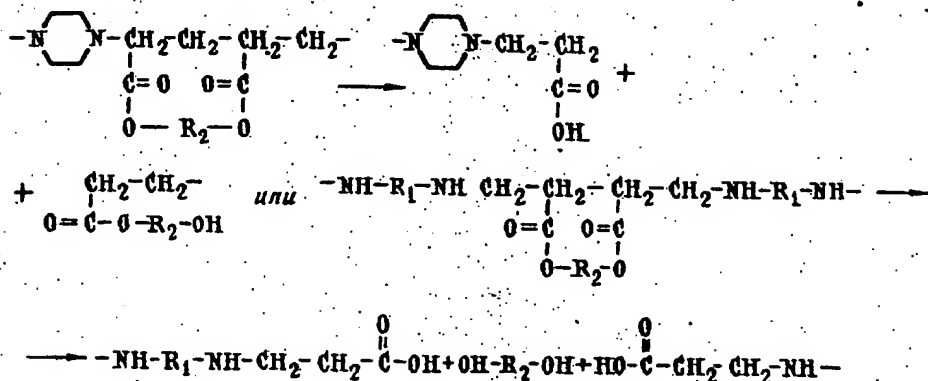
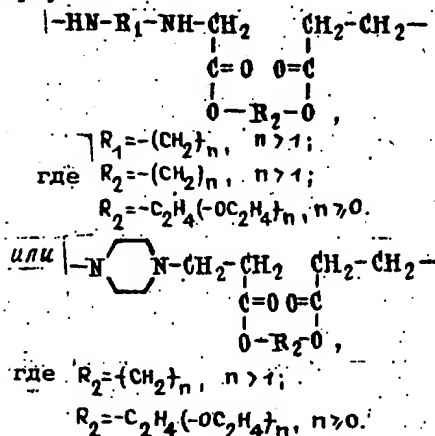
Проведенные нами исследования показали, что осуществление этой полиреакции в водной среде при температурах, обычных для протекания подобных реакций, оказывается невозможным из-за гидролиза образующегося полимера. Проведение реакции при минусовых температурах ниже (-2) - (-5)°C, позволяет выделить высокомолекулярные полиаминоэфиры практически с количественным выходом. Скорость реакции с понижением температуры растет. При температурах ниже (-20)° - (-25)°C проводить реакцию нецелесообразно, поскольку, во-первых, это усложняет процесс охлаждения, во-вторых, при (-20)°C скорость полиреакции настолько велика, что уже через 5-10 мин после сливания реагентов обнаружить двойные связи в реакционной системе не удастся. Необходимость постоянного перемешивания (хотя бы в момент смешения реагентов) связана с гетерогенностью.

В звено полученного полиаминоэфира входит как аминная группа, так и эфирная, что и предопределяет уникальные свойства этих веществ: в зависимости от pH среды сохранять свою структуру полностью без каких-либо изменений, либо быстро расщепляться до низкомолекулярных продуктов.

Кроме того, данные соединения являются ионогенными полимерами, что также оказывает существенное влияние как на их свойства, а именно на процесс их саморазрушения, так и на область их применения. Другими словами, в данном случае мы имеем дело с ионогенными полимерными соединениями, обладающими управляемой способностью саморазрушаться, что дает широкие возможности использования этих соединений как в химической промышленности (в качестве комплексонов, коагулянтов, поверхностно-активных веществ и т.д.), так и в ме-

дицине, например, в качестве полимерных носителей для лекарственных препаратов.

В частности предложенный способ позволяет получить полиаминоэфиры формулы



Время разрушения 40% эфирных связей в полимере при pH > 9 составляет 20–30 мин (фиг.1).

На фиг.1 представлена зависимость степени превращения в реакции разрушения полиаминоэфиров от времени (полиаминоэфиры на основе: 1-пиперазина и диакрилата триэтиленгликоля; 2-этилендиамина и диакрилата триэтиленгликоля; 3-пиперазина и диакрилата бутандиола. T = 25°C); на фиг.2 – спектры ПМР полиаминоэфиров на основе пиперазина и диакрилата триэтиленгликоля; на фиг.3 – то же на основе этилендиамина и диакрилата триэтиленгликоля; на фиг.4 – то же, на основе пиперазина и диакрилата бутандиола.

Пример. 50 мл 1 М раствора пиперазина в воде охлаждают в бане с температурой (-20)°C, при постоянном перемешивании добавляют 12,9 г диакрилата триэтиленгликоля, после чего продолжают перемешивание. Через 5–7 мин реакционная смесь превращается в густую пасту. Затем к части продукта добавляют разбавленную

Полимеры представляют собой белые кристаллические порошки (за исключением гелей, получаемых на основе полиаминов и диэфиров гликолей и этиленгликолей), растворимые в органических полярных растворителях и в воде, с характеристической вязкостью, измеренной в хлороформе при 30°C, лежащей в пределах 0,3–0,8 дл/г. Данные элементного анализа и ПМР спектры полностью подтверждают предлагаемую структуру. Кроме того, полный гидролиз полимеров приводит к выделению двух продуктов – соответствующих спирта и кислоты, которые легко идентифицируются.

Данные полимеры легко гидролизуются в нейтральной и щелочной среде, в то время как в кислой среде они относительно стабильны. Разрушение полимера идет по схеме.

соляную кислоту до pH 3–4 и подкисленную реакционную смесь выливают в ацетон. Выпавший полимер промывают ацетоном и сушат под вакуумом при комнатной температуре. Вторую часть реакционной массы подвергают лиофильной сушке. Полученный в несольевой форме полиаминоэфир имеет [η] при 30°C в хлороформе 0,6 дл/г.

Суммарный выход полимера – количественный.

Пример 2. Вся процедура смешения эквимольных количества реагентов аналогична описанной в примере 1. В качестве диамина используют этилендиамин, в качестве диэфира – диакрилат этиленгликоля. Реакцию проводят при температуре (-15)°C в течение 20 мин. Полученный продукт также выделяют в ацетон и (или) путем лиофильной сушки [η] при 30°C в хлороформе 0,4 дл/г.

Пример 3. 50 мл 0,1 М раствора полиэтиленимина в воде охлаждают до (-5)°C затем при перемешива-

нии добавляют 12,9 г диакрилата триэтиленгликоля. Через 10-15 мин реакционная масса превращается в упругий, плотный гель. Его обрабатывают водой, подкисленной соляной кислотой до pH 3-4, а затем ацетоном, после чего сушат в вакууме при комнатной температуре. Продукт реакции представляют собой набухший не растворимый в воде гель.

Пример 4. Смешивание реагентов проводят аналогично тому, что было описано в примере 1. В качестве диамин используют пиперазин, в качестве диэфира - диакрилат бутандиола. Реакцию проводят при постоянном перемешивании в течение 30 мин при температуре $(-10)^{\circ}\text{C}$. Часть продукта выделяют в ацетон, другую часть - путем лиофильной сушки. $[\eta]$ при 30°C в хлороформе 0,35 дл/г. Выход полипродукта - количественный.

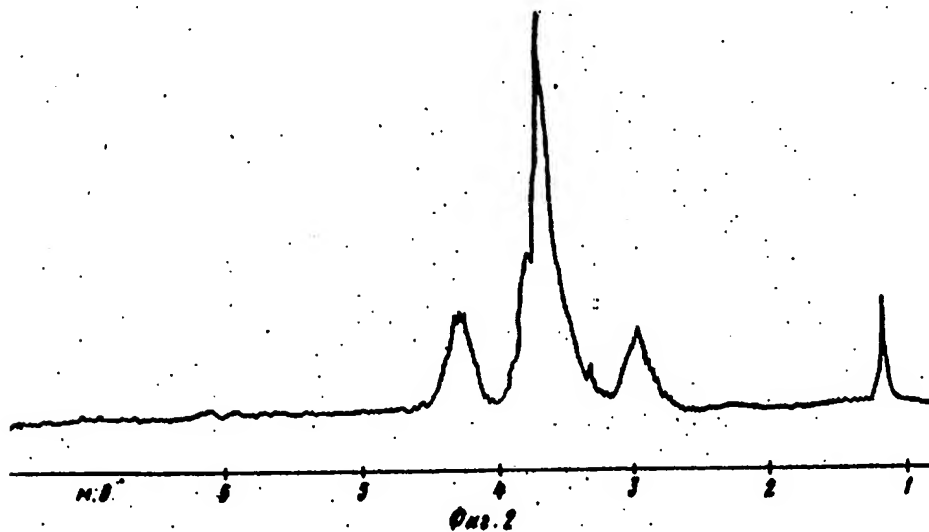
Пример 5. Вся процедура смешивания реагентов аналогична описанной в примере 1. В данном примере в качестве диамин используют этилен-

диамин, в качестве диэфира - диакрилат триэтиленгликоля. Полученный полипродукт выделяют как в ацетон, так и путем лиофильной сушки. $[\eta]$ при 30°C в хлороформе 0,43 дл/г. Элементный состав полипродукта соответствует теоретически рассчитанному. Разрушение полимера показано на кривой 2 (фиг.1), спектр ПМР (фиг.2).

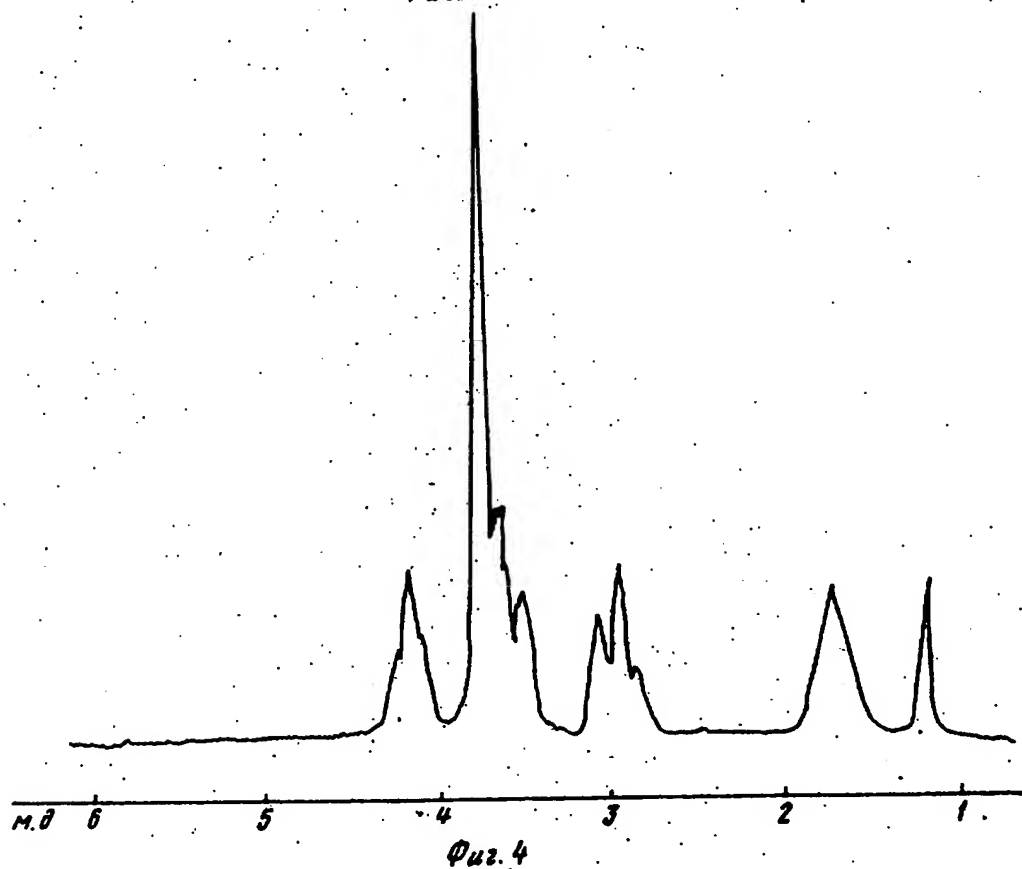
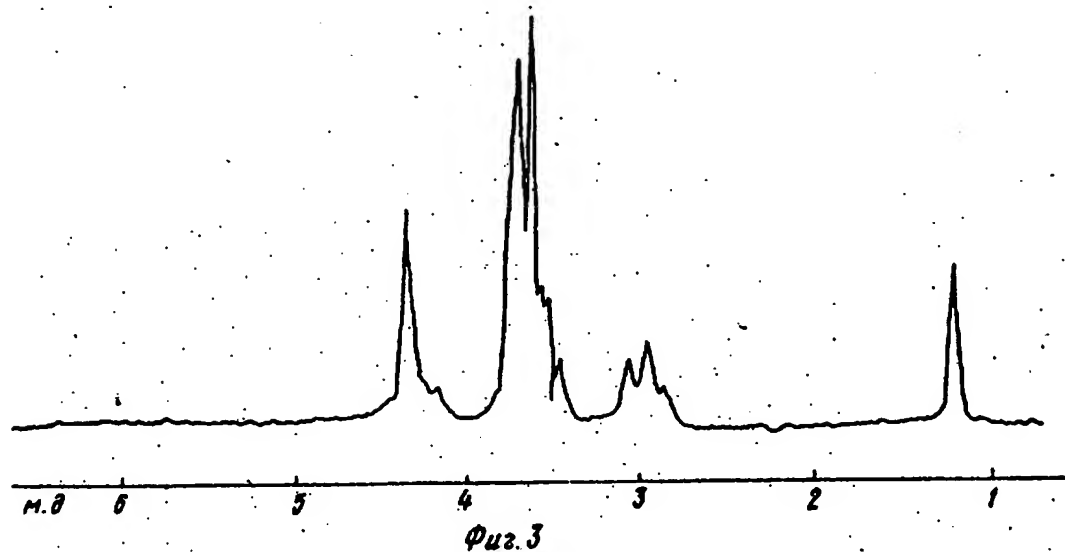
Предлагаемый способ позволяет получить ряд ионогенных полимеров, обладающих регулируемым свойством саморазрушаться.

Особое внимание следует обратить в данном случае на появившуюся возможность получать идентифицируемые полиаминоэфирные на основе первичных диаминов, что нельзя было сделать по известному способу.

Предложенный способ позволяет упростить процесс (замена этилового спирта как растворителя на воду, отсутствие необходимости использования инертного газа и сухих растворителей и осадителя) и ускорить его по сравнению с известным способом.



1016317



Составитель И. Стояченко
Редактор Г. Волкова Техред М. Коштура Корректор В. Бутяга
Заказ 3315/24 Тираж 494 Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5
Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4